

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 20720121150038

UDC _____

厦門大學

碩 士 學 位 論 文

部分 Cu 基晶态/Fe 基非晶态复合材料体系 相图的实验测定与热力学计算

Experimental Investigation and Thermodynamic
Calculation of Phase Equilibria in Some Cu-based
Crystalline/Fe-based Amorphous Composites Systems

黄文亮

指 导 教 师: 刘兴军 教授

专 业 名 称: 材 料 学

论文提交日期: 2015 年 5 月

论文答辩日期: 2015 年 5 月

学位授予日期: 2015 年 月

2015 年 5 月

厦门大学博硕士论文摘要库

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学博硕士论文摘要库

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文(包括纸质版和电子版)，允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

()1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于
年 月 日解密，解密后适用上述授权。

()2. 不保密，适用上述授权。

(请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。)

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士论文摘要库

摘要

非晶态合金材料因其高强度、高硬度和耐腐蚀等优异的物理化学性能，在基础科学和实际应用领域受到广泛的关注。然而，室温脆性的存在使非晶态合金材料的应用受到了限制。为了克服室温脆性，晶态/非晶态复合材料作为一种解决方案进入了科研工作者的视野。最近，利用多元合金体系中的液相两相分离现象制备晶态/非晶态复合材料被认为是一种简洁、有效的方法。为了有目的地利用液相两相分离现象制备晶态/非晶态复合材料，就需要建立多元合金体系的热力学数据库，进行材料成分设计。本研究作为 Cu 基晶态/非晶态复合材料的热力学数据库的重要组成部分，对 Fe-Ta-X (X=Cu, Zr) 和 Cu-B-X (X=Si, Zr) 各三元系的相图进行了实验测定与热力学优化及计算。在此基础上，设计与制备了 Cu 基晶态/Fe 基非晶态复合薄带，并利用 EPMA、XRD、DSC 和 VSM 等表征手段对其微观组织与性能进行了研究。具体研究成果如下：

(1) 采用合金法，利用 EPMA 和 XRD 等表征手段，实验测定了 Cu-Fe-Ta (1000°C, 1100°C, 1200°C) 三元系的相平衡。同时，基于本研究的实验数据，利用 CALPHAD 方法，对 Cu-Fe-Ta 三元系相图进行了热力学优化与计算，计算结果与实验结果相一致。研究表明，Cu-Fe-Ta 三元系中存在稳定的液相溶解度间隙。

(2) 采用合金法，利用 EPMA 等表征手段，实验测定了 Fe-Ta-Zr (900°C, 1000°C, 1100°C) 三元系的相平衡。同时，基于本研究的实验数据，利用 CALPHAD 方法，对 Fe-Ta-Zr 三元系相图进行了热力学优化与计算，计算结果与实验结果相一致。研究表明，在 Fe-Ta-Zr 三元系中存在低熔点的共晶点，这些共晶合金可以作为非晶态合金的备选成分。

(3) 采用合金法，利用 EPMA 等表征手段，实验测定了 Cu-B-X (X: Si, Zr) (1000°C, 1100°C, 1200°C) 各三元系的相平衡。同时，基于本研究的实验数据，利用 CALPHAD 方法，对 Cu-B-X (X: Si, Zr) 各三元系相图进行了热力学优化与计算，计算结果与实验结果相一致。研究表明，Cu 在 B₃Si 相、B₆Si 相、B_nSi 相及 B₂Zr 相中几乎没有固溶度；并且 B 元素的添加将不利于在 Cu-B-Zr 三元系合金中获得非晶态合金。

(4) 利用 Cu 基晶态/非晶态复合材料的热力学数据库, 计算了 Cu-Fe-Si-Ta-B 五元系的纵截面相图。在此基础上设计和制备了 $\text{Cu}_{30}(\text{Fe}_{0.75}\text{Si}_{0.1-x}\text{Ta}_x\text{B}_{0.15})_{70}$ (at.%) ($x=0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$) 和 $\text{Cu}_y(\text{Fe}_{0.75}\text{Si}_{0.09}\text{Ta}_{0.01}\text{B}_{0.15})_{100-y}$ (at.%) ($y=15, 30, 45$) 系列晶态/非晶态复合薄带。研究表明, 该复合薄带中, Cu-rich 相是晶态相, Fe-Si-Ta-B-rich 相是非晶态相, 同时该 Cu 基晶态/Fe 基非晶态复合薄带具有良好的软磁性能。

关键词: 相平衡; CALPHAD; 晶态/非晶态

Abstract

Amorphous alloys have become a very active field owing to their high strength, good hardness and high corrosion resistance. However, the application of amorphous alloys has been limited as a result of the room-temperature brittleness. Recently, the crystalline/amorphous composites induced by liquid phase separation have been designed and produced in order to solve the room-temperature brittleness in amorphous alloys, employing the thermodynamic database of multicomponent alloys. Particularly, in this thesis, combining CALPHAD method with the experimental investigation, Fe-Ta-X (X=Cu, Zr) and Cu-B-X (X=Si, Zr) ternary systems were assessed. These assessed thermodynamic parameters were as a important part of the thermodynamic database of Cu-based crystalline/amorphous composites. Then, based on the thermodynamic database of Cu-based crystalline/amorphous composites, two kind of Cu-based crystalline/Fe-based amorphous composites are designed and produced. Moreover, the microstructure and performances of the crystalline/amorphous composites are investigated using EPMA, XRD, DSC and VSM methods. The detailed research contents are as below:

(1) The phase equilibria of Cu-Fe-Ta (1000°C, 1100°C, 1200°C) ternary system was determined experimentally. Based on these experimental information, the Cu-Fe-Ta ternary system was thermodynamically assessed using the CALPHAD method. Results show that a good agreement between the calculated and experimental results. Moreover, a stable miscibility gap of liquid phase is found in the Cu-Fe-Ta ternary system.

(2) The phase equilibria of Fe-Ta-Zr (900°C, 1000°C, 1100°C) ternary system was determined experimentally. Based on these experimental information, the Fe-Ta-Zr ternary system was thermodynamically assessed using the CALPHAD method. Results show that a good agreement between the calculated and experimental results. In the Fe-Ta-Zr ternary system, there are three eutectic compositions with low melting

points, which guarantee these compositions to be a good candidates for amorphous alloys.

(3) The phase equilibria of Cu-B-X (X: Si, Zr) (1000°C, 1100°C, 1200°C) ternary system was determined experimentally. Based on these experimental information, the Cu-B-X (X: Si, Zr) ternary system was thermodynamically assessed using the CALPHAD method. Results show that a good agreement between the calculated and experimental results. The results show that Cu could not be solubled into B_2Si , B_6Si , B_nSi and B_2Zr phases. Meanwhile, the B addition is unbenefited to produce amorphous alloys in the Cu-B-Zr ternary system.

(4) Based on the developed thermodynamic database of Cu-based crystalline/amorphous composites, new kinds of crystalline/amorphous composites ribbons of Cu-Fe-Si-Ta-B alloys were designed and produced, in which the Cu-rich and Fe-Si-Ta-B rich phases are crystalline and amorphous phases, respectively. The Cu-based crystalline/Fe-based amorphous composite ribbons have superior soft magnetic properties.

Keywords: Phase equilibria; CALPHAD; Crystalline/amorphous

目 录	
摘 要.....	I
Abstract	III
第一章 绪论	1
1.1 非晶态合金材料的研究概况.....	1
1.1.1 非晶态合金材料的发展历史	1
1.1.2 非晶态合金材料的合金体系与制备方法	2
1.1.3 非晶态合金材料的性能与应用.....	2
1.2 晶态/非晶态复合材料及其制备方法概况	9
1.3 CALPHAD 方法与晶态/非晶态复合材料设计	10
1.3.1 CALPHAD 方法简介	10
1.3.2 液相分离诱发晶态/非晶态复合材料的设计	11
1.4 本论文的研究目的及内容.....	14
参考文献	15
第二章 实验研究方法 with 热力学模型.....	23
2.1 实验研究方法.....	23
2.1.1 相平衡测定实验.....	23
2.1.2 复合薄带的制备与表征	25
2.2 相图计算的热力学模型.....	28
2.2.1 纯组元	29
2.2.2 液相	29
2.2.3 端际固溶体相.....	30
2.2.4 化学计量比化合物.....	31
2.2.5 金属间化合物溶体相	32
参考文献	35
第三章 Fe-Ta-X 三元系相图的实验测定 with 热力学计算.....	36

3.1 Cu-Fe-Ta 三元系相图的实验测定	36
3.1.1 实验方法	36
3.1.2 实验结果与讨论	37
3.2 Cu-Fe-Ta 三元系相图的热力学计算	48
3.2.1 Cu-Ta 二元系相图的热力学计算	48
3.2.2 Cu-Fe-Ta 三元系相图的热力学优化与计算过程	49
3.2.3 Cu-Fe-Ta 三元系相图的热力学计算结果与讨论	49
3.3 Fe-Ta-Zr 三元系相图的实验测定	64
3.3.1 实验方法	64
3.3.2 实验结果与讨论	64
3.4 Fe-Ta-Zr 三元系相图的热力学计算	71
3.4.1 热力学优化与计算过程	71
3.4.2 热力学计算结果与讨论	71
参考文献	81
第四章 Cu-B-X 三元系相图的实验测定与热力学计算	84
4.1 Cu-B-Si 三元系相图的实验测定	84
4.1.1 实验方法	84
4.1.2 实验结果与讨论	85
4.2 Cu-B-Si 三元系相图的热力学计算	92
4.2.1 热力学优化与计算过程	92
4.2.2 热力学计算结果与讨论	92
4.3 Cu-B-Zr 三元系相图的实验测定	98
4.3.1 实验方法	98
4.3.2 实验结果与讨论	99
4.4 Cu-B-Zr 三元系相图的热力学计算	105
4.4.1 热力学优化与计算过程	105
4.4.2 热力学计算结果与讨论	105
参考文献	115

第五章 Cu 基晶态/Fe 基非晶态复合薄带的成分设计、制备与性能研究.....	118
5.1 Cu 基晶态/非晶态复合材料的热力学数据库.....	118
5.2 合金成分设计	118
5.3 样品制备与表征	120
5.3.1 制备方法	120
5.3.2 表征方法	121
5.4 Cu 基晶态/Fe 基非晶态复合薄带的成分与组织结构.....	121
5.5 Cu 基晶态/Fe 基非晶态复合薄带的相转变特性.....	125
5.6 Cu 基晶态/Fe 基非晶态复合薄带的磁学性能	128
参考文献	130
第六章 总结	131
致 谢.....	133
攻读硕士学位期间科研成果.....	135

厦门大学博硕士论文摘要库

Table of contents

Abstract in Chinese.....	I
Abstract in English	II
Chapter 1 Introduction.....	1
1.1 Summaries of amorphous alloys	1
1.1.1 Development of amorphous alloys	1
1.1.2 Systems and preparing methods of amorphous alloys	2
1.1.3 Properties and applications of amorphous alloys.....	2
1.2 Summaries of crystalline/amorphous composites.....	9
1.3 CALPHAD method and crystalline/amorphous composites design.....	10
1.3.1 Summaries of CALPHAD method	10
1.3.2 Phase separation induced crystalline/amorphous composites design ...	11
1.4 Objective and major contents of this work	14
References	15
Chapter 2 Experimental procedure and thermodynamic models	23
2.1 Experimental procedure	23
2.1.1 Investigation of phase equilibria	23
2.1.2 Fabrication and analysis of composite ribbons.....	25
2.2 CALPHAD method and thermodynamic models	28
2.2.1 Pure elements.....	29
2.2.2 Liquid phase.....	29
2.2.3 Terminal solid solution phase	30
2.2.4 Stoichiometric compound.....	31
2.2.5 Intermetallic compound solution phase.....	32
References	35
Chapter 3 Experimental Investigation and Thermodynamic	

Calculation of the Phase Equilibria in the Fe-Ta-X Systems.....	36
3.1 Experimental investigation of the phase equilibria in the Cu-Fe-Ta ternary system	36
3.1.1 Experimental procedure.....	36
3.1.2 Experimental results and discussion	37
3.2 Thermodynamic calculation of the phase equilibria in the Cu-Fe-Ta ternary system	48
3.2.1 Cu-Ta binary system.....	48
3.2.2 Optimization procedure.....	49
3.2.3 Calculated results and discussion.....	49
3.3 Experimental investigation of the phase equilibria in the Fe-Ta-Zr ternary system	64
3.3.1 Experimental procedure.....	64
3.3.2 Experimental results and discussion	64
3.4 Thermodynamic calculation of the phase equilibria in the Fe-Ta-Zr ternary system	71
3.4.1 Optimization procedure.....	71
3.4.2 Calculated results and discussion.....	71
References	81
Chapter 4 Experimental Investigation and Thermodynamic Calculation of the Phase Equilibria in the Cu-B-X Systems.....	84
4.1 Experimental investigation of the phase equilibria in the Cu-B-Si ternary system.....	84
4.1.1 Experimental procedure.....	84
4.1.2 Experimental results and discussion	85
4.2 Thermodynamic calculation of the phase equilibria in the Cu-B-Si ternary system	92
4.2.1 Optimization procedure.....	92
4.2.2 Calculated results and discussion.....	92

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.